

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-509033

⑬ Int. Cl. *

B 01 J 23/64
B 01 D 53/36

識別記号

104 A
ZAB
104 A

庁内整理番号

8017-4C
9042-4D
9042-4D※

⑭ 公表 平成5年(1993)12月16日

審査請求 未請求

予備審査請求 有

部門(区分) 2 (1)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑯ 特 願 平3-513200

⑰ 出 願 平3(1991)7月24日

⑮ 翻訳文提出日 平5(1993)1月22日

⑯ 國際出願 PCT/FR91/00609

⑰ 國際公開番号 WO92/01505

⑱ 國際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ⑮ 1990年7月25日 ⑯ フランス(FR) ⑰ 90/09502

⑯ 発明者 モンソー, ローランス アニー フランス国、エフ-60750 ショアジー オウバツク、ルー ヴィクトル・ユゴー 1695

⑯ 出願人 スペシアリテ・エ・テクニー フランス国、エフ-60240 フルーリー ラ ヌーヴィレット ジ ク・サン・トレイトマン・ド・ イー 1
シユルフエース・エステーテー
エス

⑯ 代理人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

⑯ 指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1. 一般式

$L_x L'_{1-x} M_y M'_{z} \Phi_{1-y-z} O_3$ (1)

を有し、ここに

L はランタニードと鈰土類から選択した元素を示し、
 L' は Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb および Na から選択した元素を示し、
 M は Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu から選択された遷移金属を示し、

M' は Pt, Ru, Pd, Rh から選択された少なくとも一種の金属を示し、

Φ はカチオンラクナ (cation lacuna) を示し、
 $0 < x < 0.5, 0.85 < y \leq 1, 0 < z < 0.08, 0.85 < y+z < 1$ であるベロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

2. L は La, Y, Nd, Pr を示し、 L' は Sr を示し、 M が Mn または Co を示すことを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

3. L が L_a を示すことを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

4. これらが押しだし成形によるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

5. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

6. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであ

ることを特徴とする請求項 5 記載の触媒。

7. M' が少なくとも Pt または Pd を示すことを特徴とする請求項 1 または 6 記載の触媒。

8. M' が少なくとも Ru または Rh を示すことを特徴とする請求項 1 または 7 記載の触媒。

9. $0 < z \leq 0.1, y+z < 1$ または $0.85 < y < 1$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記載の触媒。

10. ディーゼル機関からの煤を含む燃焼ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒：

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pt_{0.001} O_3$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Ru_{0.008} \Phi_{0.092} O_3$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.91} \Phi_{0.09} O_3$

を使用する請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記載の触媒の使用。

11. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒：

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pt_{0.008} \Phi_{0.092} O_3$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Rh_{0.004} \Phi_{0.092} O_3$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pt_{0.008} Rh_{0.008} \Phi_{0.084} O_3$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.99} Pt_{0.007} O_3$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.998} Pt_{0.001} Rh_{0.001} O_3$

を使用する請求項 1 乃至 10 の任意 1 項記載の触媒の利用。

12. 石油燃焼ボイラーからの燃焼ガスの処理に請求項

後燃焼用触媒

【技術分野】

本発明は燃焼ガスの後燃焼用の触媒に関する

【背景技術】

排気ガスを浄化するのに使用する触媒は2種のカテゴリーに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気に転換する全酸化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を窒素に還元する3元向触媒。

排気ガスを処理するのに従来から使用されている触媒は大比表面積を有しコードエライトハニカム(cordierite honeycomb)を覆っている安定化アルミニナ層上にできるだけ細かく貴金属が分散された形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、貴金属のシングリングとアルミニナの変換の為に時間と共に劣化する。

固体が形成され、または金属が粒子の内部または外部に分離し、または製造のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生産の関係では制御困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度の減少をもたらす。更に、このタイプの触媒は無視できない量の高価

1乃至9の任意1項記載の触媒の使用。

13. ブルーゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でのL、L'およびMの硝酸塩およびM'の先駆物質の溶液から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の製造する方法。

14. L、L'およびMの硝酸塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450°Cで焼成し、得られた製品を粉砕して次に600°Cで焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

15. L、L'およびMの硝酸塩はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、硝酸分と有機化合物分とは250°Cでの熱処理によって除去され、得られた製品は450°Cで焼成され、粉砕して次に600°Cで焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

な貴金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。

本発明の目的は後燃焼用触媒の1種を提供するものである。

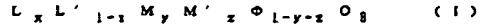
本発明の別の目的はディーゼル機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

【発明の開示】

本発明は下記に記載の一般式を有するペロブスカイト(Perovskite)型の活性相を有する燃焼ガス処理用の触媒に関する：



ここに、

Lはランタニードと隕土類から選択した元素を示し、L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、B1、RbおよびNaから選択した元素を示し。

MはCr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuから選択された遷移金属を示し。

M'はPt、Ru、Pd、Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し。

Φはカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

$0 < x < 0.5$ 、 $0.85 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 0.0$

$8.0 < y + z \leq 1$ 、である。

本発明の触媒としては、Lは好ましくはLa、Y、Nd、およびPrから選択された元素を示す。

好ましくは、L'はSr、LはLaまたはNd、またMはMnまたはCoが有利である。

本発明による触媒は各種の発生源からの燃焼ガスの処理に使用可能である。例えば、これらは石油燃焼ボイラーや内燃機関からの燃焼ガスの処理に使用できる。

式(I)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用で、また特に煤の除去に有効である。熱量分析および示差熱分析で得られた曲線は、煤の場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは燃焼が不完全で数的的であることを示しているが、一方煤と触媒との接触の場合には、大振幅の单一信号を示し、非常に良好な燃焼を証明し、従って疑いのない触媒効果を示す。本発明の触媒の使用は更に煤の点火温度と点火温度と燃焼温度の差とを目だてて減少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の排気ガスプロバー、または煤の燃焼による炭素の酸化物を有するガス(脱酸炭素、炭化水素または窒素酸化物)であったとしても、ガス処理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の貴金属とカチオンラクナとを同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(I)を有するが、ここで $0 < z < 0.01$ であ

り 0.85 < $\gamma + z < 1$ である。

カチオンラクナの存在は表面に弱く結合した酸素原子をもたらし、従って触媒表面の酸化現象と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを非常に容易にする。

本発明の触媒は、自動車の排気ガスのような若干還元性の雰囲気においても熱的に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の置換は確實による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていずPt⁴⁺の形のマトリックス中に包囲され、採用した製造法の為に一樣である。従って、揮発性の酸化物に変化することまたはアルミナに支持されている金属の場合のようなシンクリングによる活性度の減少と言ふような虞はない。

マンガンまたはコバルトのルテニウムによる置換は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に窒素の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルテニウムは揮発性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性相は各種の方法で合成可能である。ソルゲル合成が特に推薦される。

最初の方法では滑石粉、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硝酸塩の形で所要の割合で（化学当量でもそうではなくとも）導入し次にくえん酸の水溶液中に注

20乃至30μmの程度の厚さの高度に一様な沈着を作るインプレグネーション法は活性相の合成の後ウエット相においてプラネットリーラインダー中に12時間の粉砕によってスラッジを形成することとなる。支持体は次に懸濁液中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気流によって通路の閉塞を防止する。インプレグネートした支持体は600°Cの程度の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物毎にインプレグネーション段階を必要とするアルミナ上へ沈着させた貴金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグネーション工程で得られる。

本発明は、触媒が貴金属を非常に僅かに有するまたは全然なしであることで区別されるがこれは白金塩の枯渇および貴金属の価格に関連して非常に有利である。

〔実施例〕

本発明を以下の例示を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン燃焼排気ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行った。

触媒は直徑2mm、長さ2mmの押出しの形であり、ガスは次の組成、H₂O=10%

CO₂=13%

CO=1.25%

C₃H₈=400ppm

NO=2000ppm

O₂=0.75%

特表平5-509033 (3)

意しながら混合して溶解する。貴金属（PtとRu）はヘキサクロロ白金塩または塩化ルテニウムの形で導入する。この溶液の回転翼発機中での真空中での70°Cでの蒸発によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450°Cで焼成するが、酸化物の形成が強い発熱性であるために温度は局部的な過熱を防止する為にゆっくりと上昇（5°C/h）させる。得られた固体生成物は次に粉碎して良好な結晶成長を行わせ残留有機物質を除去するために6時間600°Cで再度焼成する。

第2の方法では、滑石粉、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硝酸塩の形で所要の割合で（化学当量でもそうではなくとも）エチレングリコールに溶解したくえん酸溶液中に導入する。貴金属はヘキサクロロ白金塩および塩化ルテニウムの形で導入する。一様化した後、混合物は250°C程度の板皮に還熱して大部分の硝酸分と有機化合物分とを除去する。得られた固体生成物を最初450°Cに次に600°Cに6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600°Cよりも低いと所望の物質が形成されない。600°Cよりも高いと、若干のシンクリングが生じて表面積が減少して触媒の特性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または硝酸塩混合物の方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形でまたはコージエライトのような耐火物で作られたハニカムの上に沈着させて使用できる。

N₂=74.76%を有し、
VVH=100000hr⁻¹

例1

本例は次の一般式を有する酸化触媒の特性を示す：

L=0.8 Sr_{0.2}Mn_yPt_zΦ_{1-y-z}O₃

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。例1はガス中に存在するCOと炭化水素（HC）を矢々10%および98%を変換するのに必要とする温度の値を示す。比較の為に球状アルミナ上への白金（質量で0.3%）で構成される触媒の特性も示す。

表1

触媒

	1 Pt/Al ₂ O ₃	2 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8}	3 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.1} O ₃	4 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.99} Pt _{0.001} O ₃	5 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} Φ _{0.092} O ₃
1					
2					
3					
4					
5					

（表1 続き）

	C _{CO50%}	C _{CO98%}	C _{HC50%}	C _{HC98%}
1	850°C	>850°C	888°C	445°C
2	400°C	>850°C	885°C	400°C
3	885°C	>850°C	850°C	405°C
4	882°C	450°C	845°C	371°C
5	885°C	871°C	828°C	381°C

これらの結果は、良好な結果がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した貴金属を同時に有する活性相によって得られることを示している。

例2

この例は3方向触媒を作る為にNO_xの還元に関してM陽イオン置換ラクナに付属するルテニウムの作用と白金またはパラジウムに付属するルテニウムとラクナの作用を示す。

表IIは試験した触媒の成分を示す。

表II

触媒	成分
2	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃
6	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.1} O ₃
7	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} P _{0.1} O ₃
8	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} P _{0.09} O ₃
9	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pt _{0.008} P _{0.082} O ₃
10	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pd _{0.01} P _{0.01} O ₃
11	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} Rh _{0.008} P _{0.084} O ₃

表IIIはこの各種の触媒で得られた結果を総めたものである。

特表平5-509033 (4)

表III

触媒	C CO98%	C HC98%	C NO50%
2	>550°C	400°C	-
6	500°C	412°C	412°C
7	>550°C	405°C	520°C
8	480°C	400°C	850°C
9	380°C	380°C	880°C
10	370°C	350°C	845°C
11	470°C	480°C	885°C

マトリックス中へのルテニウムの導入がNO_xの減少をもたらし、ルテニウムと白金とカチオンラクナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの同時置換は3方向触媒を得ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付属する白金グループからの金属の極少量を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

例3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

表IV

触媒
a Pt/Al ₂ O ₃
b La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} P _{0.092} O ₃
c La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} P _{0.092} O ₃ *
d La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.99} Pt _{0.01} O ₃
e La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.99} Pt _{0.01} O ₃ *
f La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pt _{0.008} P _{0.082} O ₃
g La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pt _{0.008} P _{0.082} O ₃ *
h La _{0.08} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pd _{0.01} P _{0.08} O ₃
i La _{0.08} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.01} Pd _{0.01} P _{0.08} O ₃ *
j La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} Rh _{0.008} P _{0.084} O ₃
k La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.998} Pt _{0.001} Rh _{0.0001} O ₃

*: 900°Cで空気中で5時間熱枯化させた触媒
(表の統合)

	CO	HC	NO
a	200°C	200°C	-
b	150°C	150°C	-
c	150°C	200°C	-
d	183°C	183°C	-
e	312°C	232°C	-
f	150°C	150°C	-
g	160°C	200°C	-
h	140°C	135°C	-
i	150°C	170°C	-
j	130°C	230°C	230°C
k	180°C	210°C	200°C

スタート温度は、触媒が熱的な枯化の実行の有無に關係なしに支持された金属型の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最も良い結果は貴金属とカチオンラクナの両者を含む触媒について得られる。

例4: 煙の燃焼

測定は7.0重量%のカーボンブラックと1.5%のガソオイルと1.5%のエンジンオイルを含む合成煙で行った。煙のみのおよび試験のための触媒と緊密に混合した煙(煙/触媒の比は1.5重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個の燃焼ピークがあることが判明した。

下表は第1および第2燃焼ピークの頂点に夫々対応する温度T₁とT₂および燃焼の終点温度T₃を示す。

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	820
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	875	880	880
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.01} O ₃	275	480	680

表は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性的になることを示している。

特表平5-509033 (5)

を有する触媒がルテニウムまたは白金で置換したものよりも活性度が強いことを示している。

例 5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	860	870	720
La _{0.8} Sr _{0.12} Mn _{0.999}			
Pd _{0.001} O ₃ 900°C	825	540	880
La _{0.8} Sr _{0.12} Mn _{0.999}			
Pd _{0.001} O ₃ 800°C	280	450	575
La _{0.8} Sr _{0.12} Mn _{0.9} Pd _{0.008}			
Φ _{0.092} O ₃ 900°C	308	525	875
La _{0.8} Sr _{0.12} Mn _{0.9} Pd _{0.008}			
Φ _{0.092} O ₃ 800°C	290	490	880

ラキュナ付きの触媒は極端かな贵金属、好みくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600°Cで焼成した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例 6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	860	870	720
La _{0.8} Sr _{0.12} Mn _{0.999}			
Pd _{0.001} O ₃	280	450	475
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.1} O ₃	805	490	810
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.999} Pt _{0.001} O ₃	285	488	880

この結果はサイト B の金属原子に置換したパラジウム

要 約 書

本発明は燃焼ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式 $L_x L'_{1-x} M_y M'_{1-y} \Phi_{1-y-z} O_3$ を有するペロブスカイト型の活性相を有し、ここで L はランタニードと難土類から選定された元素であり、L' は Sr、Ca、Ba、Ce、K、B₁、R_b または Na から選定された元素であり、M は Cr、Mn、Fe、Co、Ni または Cu から選定された遷移金属であり、M' は Pt、Ru、Pd、Rh から選択された少なくとも 1 種の金属であり、Φ はカチオンラクナ (cation lacuna) であり、 $0 \leq 1-x < 0.5$ 、 $0 \leq 85 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.08$ で $0.85 < y+z \leq 1$ である。本発明の触媒は特に油の除去に関してディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用である。

補正書の翻訳文提出書 (特許法第184 条の 8)

平成 5 年 1 月 22 日

特許庁長官殿

1. 特許出願の表示

PCT/FR91/00609

2. 発明の名称

後燃焼用触媒

3. 特許出願人

名称 スペシャリティ・エ・テクニク・サン・トレイトマン・ド・シュルフェース・エステーテーエス

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号
第6セントラルビル
電話 東京(03)3580-1826 (代表)

氏名 弁理士(6127) 佐々木 宗治

5. 補正書の提出年月日 1992年 4月 3日
および 1992年 10月 21日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1通

特表平5-509033 (6)

例5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.999} Pd _{0.001} O ₃ 800°C	825	540	860
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.999} Pd _{0.001} O ₃ 800°C	280	450	575
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pd _{0.008} Φ _{0.092} O ₃ 800°C	808	525	675
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pd _{0.008} Φ _{0.092} O ₃ 800°C	290	490	660

ラキュナ付きの触媒は極端かな贵金属、好みしくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600°Cで焼成した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.999} Pd _{0.001} O ₃	280	450	475
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Ru _{0.1} O ₃	805	490	810
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.999} Pt _{0.001} O ₃	295	485	660

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

請求の範囲

1. 一般式

$$L_x L'_{1-x} M_y M'_{1-y} \Phi_{1-y-z} O_3 \quad (I)$$

を有し、ここに、

Lはランタニードと隕土類から選択した元素を示し、
L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNaから選択した元素を示し、

MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Φはカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

0 ≤ 1-x < 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, 0.85 < y+z < 1 であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

2. 一般式

$$La_x Sr_{1-x} Mn_y M'_{1-y} O_3 \quad (I')$$

を有し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

0 ≤ 1-x ≤ 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, y+z=1, であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

3. LはLa, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがMnまたはCoを示すことを特徴とする請求項

記載の触媒。

4. LがLaを示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが押し出し成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に被着されていることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

10. 0 < z ≤ 0.01, y+z < 1, また, 0.85 < y < 1 であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任意1項記載の触媒。

11. ディーゼル機関からの煙を含む排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒：

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pd_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Ru_{0.008} \Phi_{0.092} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.91} \Phi_{0.08} O_3$$

を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒：

特表平5-509033 (7)

国際調査報告

International Application No. PCT/EP/1/00005

$\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Mn}_{0.9} \text{Pt}_{0.008} \Phi 0.092$ 08
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Mn}_{0.9} \text{Rh}_{0.008} \Phi 0.092$ 08
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Mn}_{0.9} \text{Pt}_{0.008} \text{Rh}_{0.008} \Phi 0.084$ 08
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Mn}_{0.99} \text{Pt}_{0.01}$ 08
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Mn}_{0.998} \text{Pt}_{0.001} \text{Rh}_{0.001}$ 08

を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

13. 石油燃焼ボイラーカラの燃焼ガスの処理に請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

14. ソル-ゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でL、L'およびMの硝酸塩およびM'の先駆物質の溶液から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

15. L、L'およびMの硝酸塩はくえん臍の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

16. L、L'およびMの硝酸塩はエチレンギリコール中へのくえん臍の溶液に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、硝酸分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成し、粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (6 main classification numbers, max. 20) Assigning International Patent Classification (IPC) or the like International Classification and CPC			
IPC: B01D 33/38; B01J 23/00			
II. FILED SEARCHED			
Machinery, Construction, Electrical			
Classification System 1 Classification System			
IPC B01J 23/00			
International Standard Patent Classification to the Filed and such Document are Indicated in the Right Paragraph			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category of Document, " with indication, where appropriate, of the relevant passage" Reference to Class No.			
A	EP, A, 0235425 (BEIJING POLYTECHNIC UNIVERSITY) 10 February 1988 see page 14, paragraph 2 - page 18, paragraph 1.	1-3, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14	
A	US, A, 4049583 (ALAN LAUDER) 20 September 1977 see the whole document	1-11, 13, 14	
A	WO, A, 8905186 (ASSEA KROHN BOVERI) 15 June 1989		
A	EP, A, 0317730 (CATALYSTS AND CHEMICALS) 18 October 1989		
IV. CERTIFICATION			
Date of the Author/Comptroller of the International Search 10 October 1991 (10.10.91)		Date of Filing of this International Search Report 24 October 1991 (24.10.91)	
International Searching Authority European Patent Office		Signature of Authorized Officer	

Form PCT/ISA/012 Patent Application January 1986

国際調査報告

FR 9100609

SA 49767

This annex lists all prior art documents referred to in the present document that is, in the International Search Report. The annexure are to be considered in the European Patent Office EPO as so. The European Patent Office is an entity for those particulars which are ready place for the purpose of information.

10/10/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family identifier	Publication date
<hr/>			
EP-A-0255425	10-02-88	US-A- 4820578	11-01-89
US-A-4049583	20-09-77	CA-A- 1068074 CA-A- 1074081 DE-A- 2446251 DE-A- 2446331 FR-A- 2217255 FR-A- 2217255 FR-A- 2217255 GB-A- 1489785 GB-A- 1489785 GB-A- 1489785 JP-A- 50083295 JP-A- 50078567 NL-A- 7413359	18-12-79 25-02-80 17-04-78 17-04-75 25-10-75 09-05-73 25-10-77 25-10-77 05-07-75 25-08-75 18-04-75
WO-A-8905186	19-06-89	DE-A- 3741888 EP-A- 0344306 JP-T- 2502446	22-06-89 05-12-89 09-09-90
EP-A-0317730	19-10-89	DE-A- 1261248 US-A- 4959339	10-10-89 25-09-90

For more details about this annex, see the Official Journal of the European Patent Office, No. 1/2/3.

第1頁の続き

⑥Int.Cl. 識別記号 廣内整理番号
B 01 J 23/64 ZAB 8017-4G

⑦発明者 クルティース, ピエール ユー フランス国、エフー60200 コンピエニユ、ルー シヤルル・フ
ジエヌ アルー 5
⑧発明者 ジアン, フア フランス国、エフー60200 コンピエニユ、スクワール シヤル
ル・ガールニエ 3
⑨発明者 スリラハーユ, ウーリアンジイ フランス国、エフー60200 コンピエニユ、スクオール カミー
ユ・エス・セーン 1